

# 置換安息香酸の電離平衡の検討

—主として電離に及ぼす置換基の効果について—

逢坂 勝也

この研究は、置換安息香酸の  $pK_a$  を半当量滴定法によって求め、結果を Hammett 則を用いてまとめたものである。とくに  $pK_a$  の大きさを置換基の誘起効果や共鳴効果、さらに溶媒の誘導率との関連において考察を加えた。用いた溶媒は、水及びアルコール—水系溶液であるが、後者の溶媒の場合には、酸の強さと置換基効果との間に高い相関性が認められることが分かった。なお、高校化学教材という面からも若干の検討を行った。

## 1 はじめに

物質の電離平衡は、温度や溶媒の影響をうけるが、物質自体の構造によっても左右される。Hammett によれば物質が芳香族化合物である場合、その平衡や反応性はとくに置換基の種類や位置と一定の関係のもとにある。

筆者は前報<sup>1)</sup>で置換安息香酸メチルの加水分解速度を置換基との関連において検討したが、教材化の面から考えた場合、反応が二次反応であるとか実験操作や結果の処理が平易でないとかいった問題点が指摘された。そこで、今回は置換安息香酸の電離平衡をとり上げ、同じく置換基の種類、さらに溶媒との関連において調べてみた。

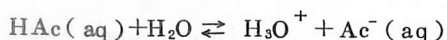
平衡定数の測定は、pHメーターを使用して半当量滴定法によって行ったので、操作は簡便であり実験時間も短縮された。また、アルコール—水系溶媒では平衡定数と置換基効果との間に高い相関性が得られることから、実験の一部を高校化学にとり入れ、「中和滴定」又は「平衡定数の測定」の延長に位置づけることも可能であると思われる。以下、研究の概要について報告する。

## 2 平衡定数の測定

### (1) 測定原理<sup>2)</sup>

弱酸の平衡定数は、この酸に強酸基を加えていき、その溶液の pH を測定することにより、そのだいたい値を求めることができる。

水溶液中における弱酸の電離は、



で示され、その平衡定数は

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-] / [\text{HAc}] \cdots \cdots (1)$$

となる。両辺の対数をとると、 $-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$ 、 $-\log K_a$  であるから

$$pK_a = pH + \log([HAc]/[Ac^-]) \dots\dots\dots(2)$$

となる。酸に塩基を加えていき、半分中和された点ではHAcが弱酸である限り $[HAc] = [Ac^-]$ とすることができ、 $pK_a$ はそのときのpHから求めることができる。

## (2) 実験

### 用意する試薬

- ・ 安息香酸, m-及びp-ニトロ安息香酸, p-クロロ安息香酸, m-及びp-トルイル酸の各0.005 M水溶液。不溶性結晶が残る場合は上澄み液をとる。
- ・ 上述の各酸の0.01 M 50%アルコール水溶液。アルコールはメタノール, エタノール, n-ブタノールを用いる。不溶性結晶が残る場合は上澄み液をとる。
- ・ 水酸化ナトリウムの0.1 M及び0.2 M水溶液

### 実験と結果

0.005 Mの酸の水溶液100 mlに0.1 Mの水酸化ナトリウム水溶液を0.25 ml ずつ滴下し、そのつど溶液のpHを測定する。測定はpHが正確に7を示すまで行い、その近傍では0.1 ml ずつ滴下する。酸のアルコール水溶液の場合は0.2 Mの水酸化ナトリウム水溶液を用いる。

各酸の $pK_a$ は、 $\log([HAc]/[Ac^-])$ に対してpHを目盛ったグラフから求めた。一部のグラフを図1及び図2に示した。ここで $[Ac^-]$ の値は各pHにおける滴定値をpH7における滴定値で除して求めたものであり、 $[HAc]$ の値は $1 - [Ac^-]$ から算出したものである。

結果は表1に示したとおりである。

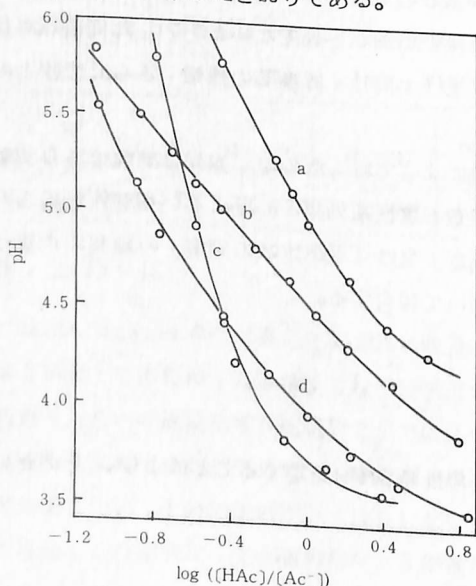


図1 滴定曲線(溶媒:水, 30℃)

a: p-トルイル酸    b: m-トルイル酸  
c: p-ニトロ安息香酸    d: m-ニトロ安息香酸

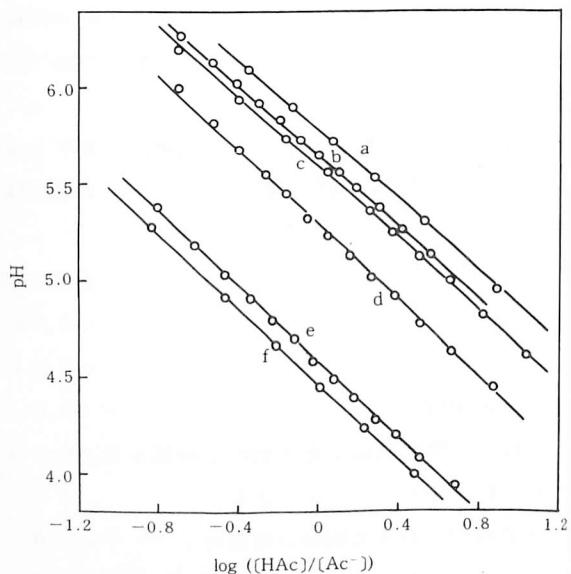


図2 滴定曲線(溶媒:50%エタノール, 15℃)

a: p-トルイル酸    b: m-トルイル酸  
c: 安息香酸    d: p-クロロ安息香酸  
e: m-ニトロ安息香酸  
f: p-ニトロ安息香酸

表1 置換安息香酸の  $pK_a$  (15℃), 水溶媒の値は文献値より算出 (25℃)

酸	水	メタノール (50%)	エタノール (50%)	n-プロパノール (50%)
m-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	3.49	4.47	4.57	4.66
p-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	3.42	4.38	4.45	4.58
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	3.98	4.92	5.26	5.38
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4.20	5.18	5.58	5.62
m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	4.27	5.30	5.63	5.82
p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	4.37	5.38	5.77	5.86

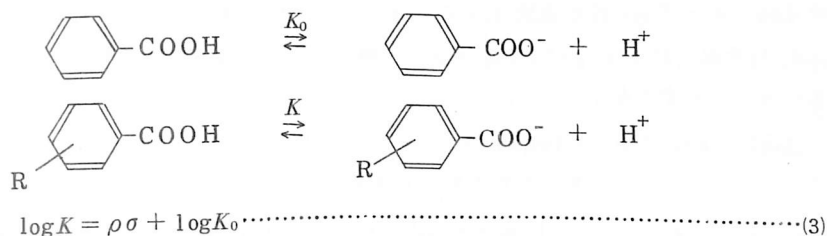
水が溶媒の場合グラフは直線にならない (図1)。これは(2)式の近似性によるためと考えられ、半当量滴定法を用いた測定では信頼できる  $pK_a$  が得られないことを示すものである。

### 3 電離に及ぼす置換基効果

置換安息香酸の強さは置換基の種類によって異っている (表1)。そこで、両者がどのような量的関係にあるかを明らかにし、それを基にして他の置換基をもつ酸についてその  $pK_a$  を算出した。

#### (1) 酸の強さと置換基効果

Hammett によればベンゼン側鎖上にある官能基の平衡に及ぼすメタまたはパラ位の置換基(R)の効果は、反応の種類が異っても一つの関係式で示すことができる。<sup>4)</sup>



ここで、 $K_0$ ,  $K$  はそれぞれ安息香酸及び置換安息香酸の電離定数であり、 $\rho$  は反応定数、 $\sigma$  は置換基定数 (表2参照) である。

表1に示した  $pK_a$  を(3)式に基づいて  $\sigma$  値との関係でグラフ化すると図3及び図4が得られる。グラフは溶媒の種類にかかわらず直線となり、酸の強さが置換基の種類によって一定の影響を受けていることが分かる。但し、水が溶媒の場合、 $pK_a$  の実測値 (30℃) と  $\sigma$  値は必ずしも高い相関性は得られない。これはHammett 則が適応しないためではなく、前述したように  $pK_a$  が半当量滴定法による測定では正しい値が得られないことに起因すると思われる。

表2 ハメットの置換基定数

置換基	$\sigma$ (メタ)	$\sigma$ (パラ)	置換基	$\sigma$ (メタ)	$\sigma$ (パラ)	置換基	$\sigma$ (メタ)	$\sigma$ (パラ)
CH <sub>3</sub>	-0.069	-0.170	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.1	-0.24	Br	0.391	0.232
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-0.07	-0.151	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.252	-0.320	I	0.352	0.18
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0.10	-0.197	H	0.000	0.000	NO <sub>2</sub>	0.710	0.778
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.06	-0.01	NH <sub>2</sub>	-0.161	-0.660	CN	0.56	0.660
OCH <sub>3</sub>	0.115	-0.268	Cl	0.373	0.227	COCH <sub>3</sub>	0.376	0.502

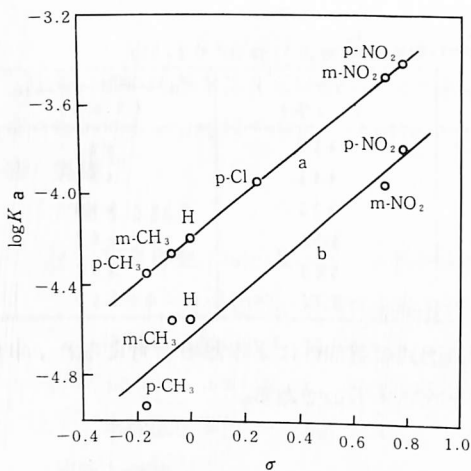


図3 安息香酸の平衡と $\sigma$ の関係  
a : 水溶媒 (25℃,  $K_a$ は文献値を用いた) b : 水溶媒 (30℃,  $K_a$ は図1より求めた)

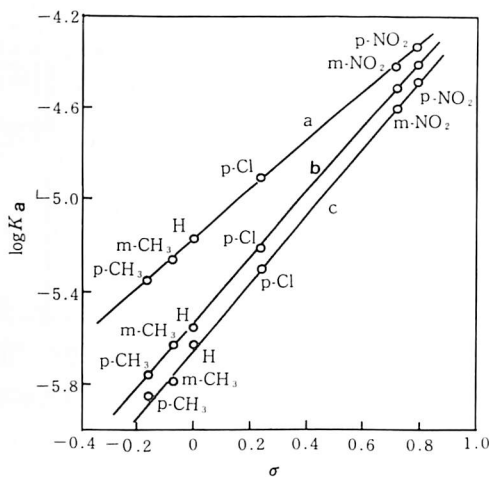


図4 置換安息香酸の平衡と $\sigma$ の関係 (15℃) a : 50%メタノール溶媒 b : 50%エタノール溶媒 c : 50%n-プロパノール溶媒

## (2) 他の置換安息香酸の $pK_a$

図3, 図4のグラフ及び $\sigma$ 値を用いることにより, 他の置換基をもつ安息香酸の $pK_a$ を算出することができる。例えば, m-アミノ安息香酸の50%エタノール中の $pK_a$ は次のように算出される。図4より $\rho$ 及び $\log K_0$ はそれぞれ1.39, -5.56と求まり, m- $\text{NH}_2$ の $\sigma$ 値は-0.161(表2)であるから, これらの値を(3)式に代入すると,

$$\begin{aligned}\log K_{\text{m-NH}_2} &= \rho\sigma + \log K_0 \\ &= -1.39 \times 0.161 - 5.56 = -5.78\end{aligned}$$

となる。したがって,  $pK_a$ は5.78と計算される。

このようにして求めたいいくつかの置換安息香酸の $pK_a$ を表3に示した。

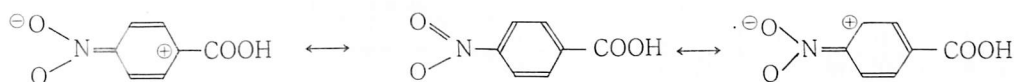
表3 Hammett 則によって求めた $pK_a$  (15℃)

酸	溶媒	水	メタノール (50%)	エタノール (50%)	n-プロパノール (50%)
p- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		4.86	5.90	6.48	6.58
m- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		4.36	5.37	5.78	5.88
p- $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		4.35	5.36	5.77	5.87
m- $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		4.27	5.27	5.66	5.76
p- $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		4.40	5.41	5.83	5.93
m- $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		4.30	5.31	5.70	5.80
p- $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		4.21	5.21	5.57	5.67
m- $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		4.14	5.14	5.47	5.58
p- $\text{CN C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		3.54	4.51	4.64	4.74
m- $\text{CN C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		3.64	4.61	4.78	4.88
p- $\text{Br C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		3.97	4.96	5.24	5.34
m- $\text{Br C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		3.81	4.79	5.02	5.12
p- $\text{I C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		4.02	5.01	5.31	5.41

m-IC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	3.85	4.83	5.07	5.17
m-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	3.83	4.81	5.04	5.14
p-OCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	4.47	5.48	5.93	6.03
m-OCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	4.09	5.08	5.40	5.50

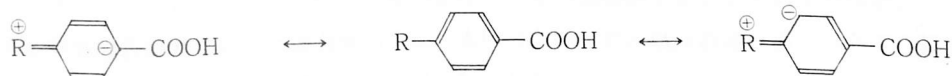
酸の強さが置換基の種類や位置によって異なる理由を 2・3 の例について置換基のもつ誘起効果とベンゼン環の共鳴構造から考察してみる。

p-ニトロ安息香酸は p-トルイル酸に比較して 1.32 p*K*<sub>a</sub> 単位だけ強い酸である (50%エタノール中)。それは、次のような共鳴効果の結果ニトロ基が電子を引きつけ、カルボキシル基を電離しやすい状態にしているためと考えられる。



一方、p-トルイル酸では、メチル基がカルボキシル基の電子密度を高める性質をもっているため電離の度合いが小さくなっていると思われる。

また、ニトロ安息香酸とシアン安息香酸を除き、他の酸はいずれも m-置換体の方が p-置換体に比べて p*K*<sub>a</sub> は小さくなっている。この理由は、ニトロ安息香酸やシアン安息香酸の場合、上記の共鳴構造より推定できるように、m-置換体における共鳴効果によるカルボキシル基への影響が p-置換体の場合より小さいためである。ニトロ基やシアン基以外の置換基は電子供与性によって次のような共鳴構造をもち、カルボキシル基の電子密度を高めるため、p-置換体が弱い酸になっていると考えられる。



p-トルイル酸はこうした効果の他に超共役によって電離が困難になっていることも原因であると考えられる。

## 4 電離に及ぼす溶媒効果

### (1) ρ値と置換基効果

図3及び図4のグラフの勾配は ρ = 1 (水, 50%メタノール溶媒), ρ = 1.39 (50%エタノール, 50%n-プロパノール溶媒) である。このことから ρ 値が大きいエタノールや n-プロパノール溶媒の方が水やメタノール溶媒に比較して電離に及ぼす置換基効果が大きいといえる。即ち、σ 値が 0.5 だけ増加すると酸の強さは水溶媒で 0.5 p*K*<sub>a</sub> 単位, エタノール溶媒で 0.68 p*K*<sub>a</sub> 単位だけ大きくなる。

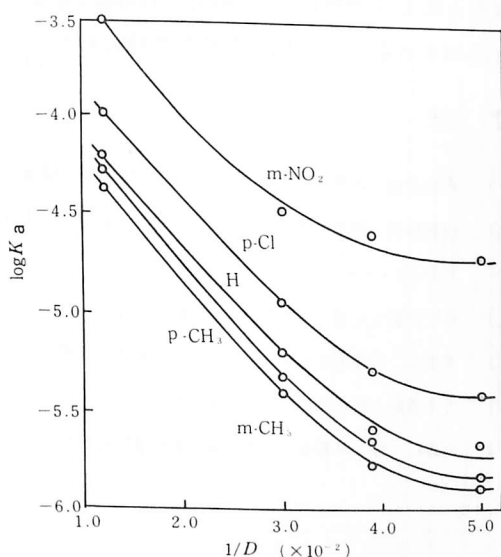


図5 log*K*<sub>a</sub> と誘電率 (*D*) の関係

## (2) 溶媒の誘電率と酸の強さ

置換安息香酸の強さは溶媒の種類によっても異なるが、これは溶媒のもつ誘電率の違いが主な原因と考えられる。一般に溶媒中における電解質の電離の自由エネルギーは、溶媒の誘電率と逆比例の関係にある<sup>6)</sup>、誘電率の大きい溶媒ほど電離しやすくなる。水及びアルコールの誘電率は表4で示した値であるから、水溶媒よりもアルコール溶媒の方が、それも低級アルコールより高級アルコールにおいて酸は弱酸になることになる。図5に  $\log K_a$  (電離の自由エネルギーと比例関係にある) と誘電率  $D$  の関係を示した(アルコールの誘電率は100%アルコールの値を用いている)が、グラフより酸の強さと誘電率の間に一定の関係があることがわかる。

表4 水及びアルコールの誘電率 ( $D$ )

溶媒	水	メタノール	エタノール	n-プロパノール
誘電率	80	33.7	25.7	20.1

## 5 おわりに

酸の電離と置換基効果の間には、溶媒がアルコール-水系の場合極めて高い量的関係が見られたが、水の場合は必ずしもそうではなかった。その原因には、(1) ほとんどの酸が水に難溶性であり、低濃度の溶液しか調製できないこと、(2)  $pK_a$  は  $3.42 \sim 4.62$  ( $25^\circ\text{C}$ ) の値であって、水中での電離の度合いはそれほど低くないため(3)式の使用が無理であること等が考えられる。

また、実験にあたっては、pHメータの正しい調整とガラス、カロメル両電極の選択に十分配慮する必要がある。調整の仕方によっては、低温度による程電離が進むといった結果になることもある。

この実験を教材化の面から考えた場合、前述したように「中和滴定」や「平衡の実験」の延長に位置づけ、溶媒をメタノールもしくはエタノール-水系に限定して実験を組むことも可能であろう。生徒は実験をとおして置換基の種類や位置が酸の強さに影響を及ぼすこと、ひいては物質の構造が平衡や反応性を左右することを認識するものと思われる。

## 文 献

- 1) 逢坂勝也：置換安息香酸メチルの加水分解反応の研究，研究報告第8号，新潟県立教育センター(1976) PP 43-48
- 2) 逢坂勝也：酢酸およびクロル置換酢酸-水系のエントロピー効果，研究集録第4集理科研究編(2)，新潟県立教育センター(1970) PP 43-48
- 3) 化学便覧，丸善(1958) PP 868-870
- 4) 井本稔：有機電子論Ⅱ 共立出版(1971) PP 61-67
- 5) 大木道則：酸と塩基 培風館(1974)
- 6) 戸倉仁一郎：溶媒和 化学同人(1972) PP 20-21